

ISOMERISATION DE SPIROPENTYLCARBINOLS EN MILIEU ACIDE.
OBTENTION D'UN TERPENE NON NATUREL DE LA SERIE DU LAVANDULOL

Robert MAURIN et Marcel BERTRAND

Laboratoire associé au C.N.R.S. N° 109
Faculté des Sciences, place Victor Hugo,
13 - Marseille (3°) - France.

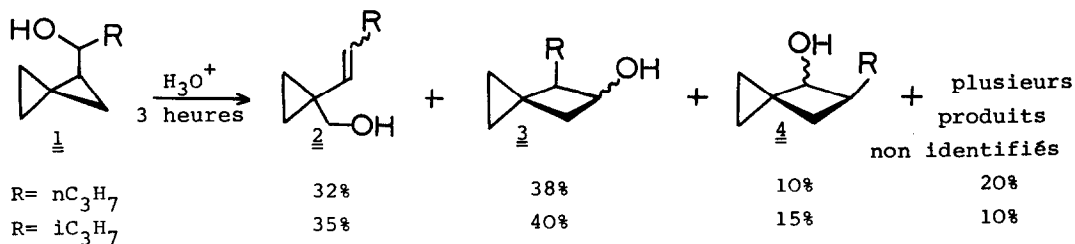
(Received in France 3 February 1970; received in UK for publication 24 February 1970)

La solvolysé des substrats dérivant du cyclopropylméthanol (1) et l'isomérisation des cyclopropylcarbinols en milieu acide (2,3) ont fait l'objet de nombreux travaux, et la nature des intermédiaires impliqués dans ces réactions est toujours une question d'actualité (3b). Mais la littérature ne mentionne, semble-t-il, que peu d'études relatives au cas où le groupement alcoylcyclopropylcarbinyle fait partie d'un système spiropentanique (4). Pourtant la présence d'un second cycle triangulaire susceptible d'influencer le cours de la réaction pourrait apporter des renseignements nouveaux sur la nature des intermédiaires.

Nous donnons ici quelques résultats concernant l'isomérisation en présence d'acide perchlorique, dans les conditions décrites dans (3a) (HClO_4 , N à 40°C), de spiropentylcarbinols obtenus par transfert de méthylène aux alcools α -alléniques au moyen du réactif de Simmons-Smith (5).

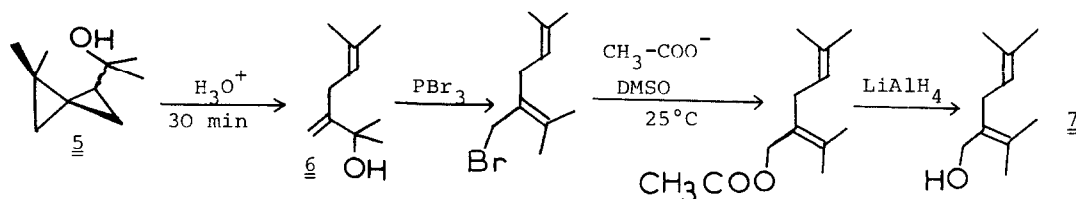
Trois cas ont été examinés :

Dans le premier cas (alcools 1) le système spirannique ne porte aucun substituant. Les seuls produits identifiés sont des dérivés homoallyliques 2 et des spiro [2.3] hexanols 3 et 4 résultant d'un agrandissement de cycle ; on n'observe pas d'ouverture du cycle non adjacent.

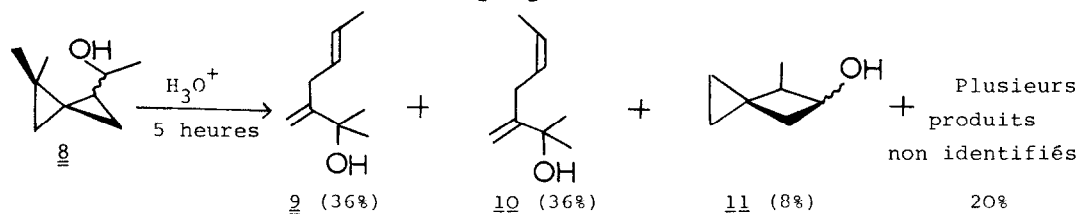


Dans le second cas, (alcools 5 et 8) seul le cycle non adjacent porte des substituants alcoyle :

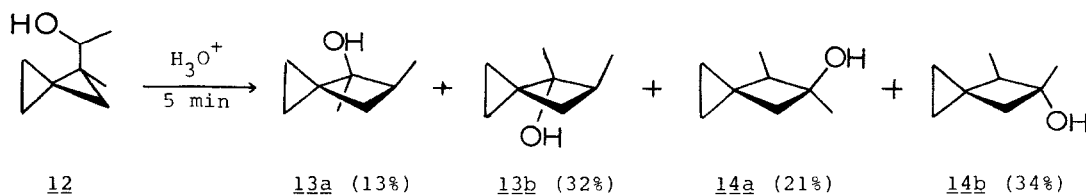
L'alcool tertiaire 5 donne un produit unique 6 dont la structure a été établie par corrélation avec l'isolavandulol 7 (*) suivant le schéma :



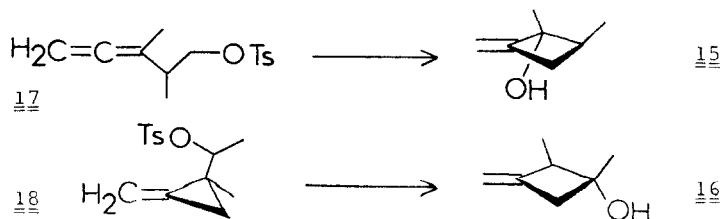
Le cas de l'alcool secondaire 8 est un peu plus complexe : on observe l'ouverture des deux cycles avec formation de deux alcools stéréoisomères 9 et 10 (produits majeurs) qui diffèrent par la stéréochimie de l'une des doubles liaisons, à côté de spiro [2.3] hexanol-5 épimères (produits mineurs).



Dans le troisième cas (alcool 12) le carbone cyclopropanique en α du carbone fonctionnel porte un substituant méthyle. Il se forme tous les spiro [2.3] hexanols possibles résultant de l'expansion du cycle adjacent (alcools 13a, 13b, 14a, 14b), mais aucun produit homoallylique ou dioléfinique.



Les composés mentionnés ici ont été identifiés sur la base de leurs données spectrales (I.R., R.M.N) et ont donné des analyses correctes. Les alcools 13b et 14b ont de plus, été identifiés par comparaison avec des échantillons authentiques obtenus par action du couple zinc-cuivre et de l'iodure de méthylène sur les alcools 15 et 16 provenant respectivement de l'hydrolyse du tosylate homoallénylique 17 (6) et du tosylate de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl) méthylcarbinyle 18 (7)

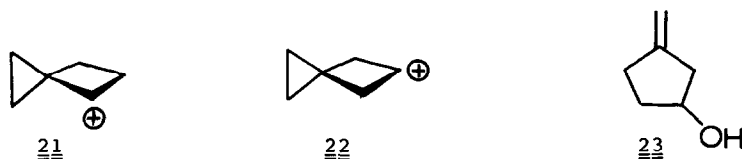


Nous avons vérifié que la plupart des produits étaient stables dans les conditions expérimentales utilisées. C'est le cas des alcools 2, 3, 4, 6, 9, 10, 14a, 14b. Les alcools 13a et 13b remis séparément en milieu acide pendant 5 min s'interconvertissent et redonnent un mélange des deux formes épimères 13a et 13b. Si on poursuit le traitement ils évoluent très lentement en donnant des produits dont l'identification est en cours. Il est donc probable que la répartition des produits est contrôlée par la cinétique.

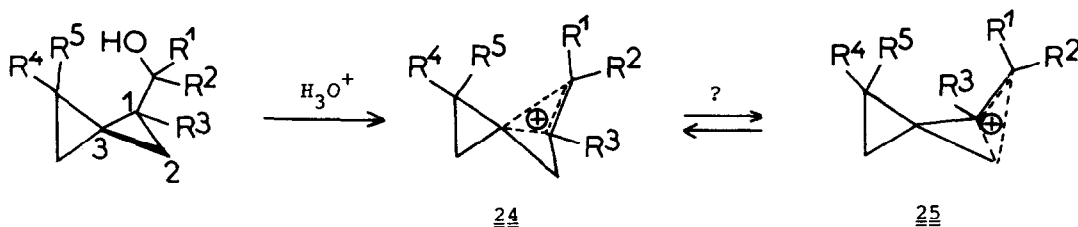
Ces résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par Julia et al. (3a) dans le cas des cyclopropylcarbinols 19 et 20 substitués ou non sur le cycle.



Il paraît peu probable que ces réactions évoluent par l'intermédiaire de cations spiro [2.3] hexyle tels que 21 et 22, hypothèse qui permettrait d'expliquer la formation des spiro [2.3] hexanols 3, 4, 11, 13, 14. En effet, les réactions d'hydrolyse impliquant des intermédiaires du type 21 donnent surtout du méthylène-3 cyclopentanol 23 (8,9) dont on n'observe pas la formation ici.



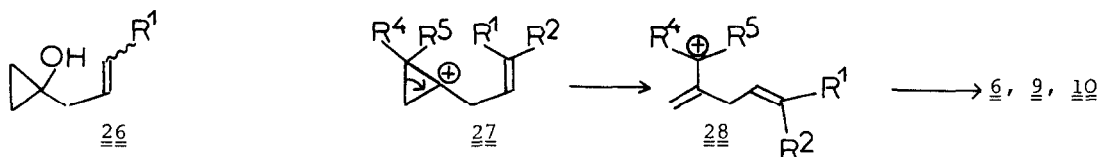
Par contre, bien qu'ils soient le siège de sévères contraintes stériques (8) l'intervention des ions "spirobicyclobutonium" 24 et 25 les plus directement formés par "voie σ " avec participation soit de la liaison C_1C_3 soit de la liaison C_1C_2 rendrait compte des faits observés.



Dans le premier cas ($R^1 = nC_3H_7$ ou iC_3H_7 , $R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$) le cation 24 peut conduire aux alcools cyclobutaniques 3 et au cyclopropanol homoallylique 26 qui n'est certainement pas stable dans les conditions de l'expérience (10).

Le cation 25 conduirait aux alcools cyclobutaniques 4 et homoallyliques 2 dont la formation est effectivement observée (3b).

Dans le second cas ($R^1=CH_3$ ou H, $R^2=R^4=R^5=CH_3$, $R^3=H$) un autre mode d'évolution est possible par l'intermédiaire du cation 24, avec formation du cation homoallylique 27 qui se stabilise par ouverture du cycle non adjacent en donnant un cation allylique dont l'une des formes limites 28 réagit avec l'eau pour donner les alcools dioléfiniques 6, 9, 10.



Dans le troisième cas ($R^1=R^4=R^5=H$, $R^2=R^3=CH_3$) les cations 24 et 25 sont fortement stabilisés par la présence d'un groupement méthyle sur les carbones déficients en électrons, et l'évolution évoquée dans le cas précédent est défavorisée par l'absence de substituants électrodonneurs sur le cycle non adjacent. On observe uniquement la formation de cyclobutanols, les cations 24 et 25 conduisant respectivement aux spiro [2.3] hexanols 14 et 13.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. DE MAYO, Molecular Réarrangements, tome 1, p. 254 (Interscience Publ., New York).
- (2) S. SAREL, J. YOVELL et M. SAREL-IMBER, Angew. Chem. Int. Ed., 7, 577, 1968 et réf. citées.
- (3) a) M. JULIA, Y. NOEL et R. GUEGAN, Bull. Soc. Chim., p. 3743, 1968.
b) M. JULIA, Y. NOEL, *ibid.*, p. 3749 ; c) *ibid.*, p. 3756.
- (4) J.E. CHRISTENSEN, Thèse Univ. Californie, Davis, 1968 (Diss. Abst. Order No. 68-14, 593).
- (5) M. BERTRAND et R. MAURIN, Bull. Soc. Chim., p. 2779, 1967.
- (6) M. BERTRAND et M. SANTELLI, C.R. Acad. Sci. Paris, 266, 231, 1968.
- (7) H. MONTI et M. BERTRAND, *Ibid.*, 612, 1969.
- (8) D.E. APPLEQUIST et W.A. BERNETT, Tetrahedron Letters, p. 3005, 1968.
- (9) a) K.B. WIBERG et J.E. HIATT, *Ibid.*, p. 3009, 1968.
b) K.B. WIBERG et J.E. HIATT, J. Am. Chem. Soc., 90, 6495, 1968.
- (10) C.H. DE PUY, F.W. BREITBEIL et K.R. DE BRUIN, J. Am. Chem. Soc., 88, 3347 1966.

(*) Nous remercions vivement Monsieur P. TEISSEIRE qui nous a aimablement fourni un échantillon de l'alcool 7.